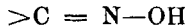


abgeleitet haben, liegen nunmehr, und zwar jetzt erst, alle Elemente in unserer Hand, zur Beantwortung der fundamentalen Frage, ob in den Oximen



der doppelten Bindung spectrometrisch in Betracht fallende Incremente zukommen.

Dieser wichtige Gegenstand soll in einer späteren Mittheilung behandelt werden.

Heidelberg, im October 1893.

---

485. C. F. Cross, E. J. Bevan und C. Beadle: Die Chemie der Pflanzenfasern. Cellulosen, Oxycellulosen, Lignocellulosen. (Eingegangen am 5. October).

In einer Reihe von Abhandlungen 1880—93 haben wir uns mit speciellen Punkten in der Chemie der Bestandtheile der Pflanzenfasern beschäftigt. Unsere neueren Untersuchungen haben Thatsachen ergeben, die es uns ermöglichen, jene früheren Arbeiten zu einer vollständigeren Beschreibung der Lignocellulosen zusammenzufassen und gleichzeitig über den wahrscheinlichen Zusammenhang des Processes der Holzbildung mit der allgemeinen Chemie der Cellulosen durch deren oxydirte Abkömmlinge oder Oxycellulosen, Rechenschaft zu geben.

Ohne irgend welche endgültigen Schlüsse betreffs der genetischen Beziehungen zwischen den einzelnen Gliedern dieser verschiedenen Gruppen zu ziehen, werden wir im Stande sein, zu zeigen, dass in der Jutefaser, dem einfachsten Typus der Verholzung, die charakteristische Keto-*R*-Hexengruppe mit der normalen Cellulose der Faser durch eine Reihe von oxydirten und condensirten Abkömmlingen verknüpft ist, welche in ihrer constitutionellen Beschaffenheit einerseits mit der Cellulose und andererseits mit dem *R*-Hexenbestandtheil in solcher Beziehung stehen, dass dadurch die Annahme einer Reihe von Uebergängen aus dem einen äussersten Gliede zum andern nahe gelegt wird.

Wie bekannt, werden die nicht celluloseartigen Bestandtheile der Jute durch verschiedene Behandlungsweisen, welche die Cellulose mehr oder weniger unangegriffen lassen, in lösliche Derivate umgewandelt. So werden die Keto-*R*-Hexengruppen durch Chlorgas in Chinonchloride übergeführt, welche in Natriumsulfidlösung löslich sind. Der bei dieser Behandlung verbleibende Rückstand ist eine glänzend weisse Cellulose, welche die äusseren Eigenschaften der ursprünglichen Faser beibehalten hat und deren Menge 75—80 pCt. vom anfänglichen

Gewicht beträgt. <sup>1)</sup> Brom (als Bromwasser) wirkt viel weniger vollständig ein. Wenn man die Substanz einige Stunden lang diesem Reagens aussetzt und die bromirte Faser alsdann mit verdünnter Alkalilösung kocht, so bleibt ein grosser Theil der Nichtcellulose zurück; es ist nothwendig, diese Behandlung ein oder zweimal zu wiederholen, bis man zu einer reinen Cellulose gelangt. Wenn man sie auf diese Weise dargestellt hat, so ist sie gewöhnlich viel mehr zerfasert als nach einmaliger Behandlung mit Chlor, und ihre Menge beträgt 72—75 pCt. Diese verminderte Ausbeute rührt von einer nebenher verlaufenden Oxydation und Hydrolyse eines Bestandtheiles her, den wir im Folgenden als  $\beta$ -Cellulose beschreiben werden.

Ausser diesen Einwirkungen der Halogene giebt es noch andere Prozesse, bei welchen die Nichtcellulose durch einmalige Behandlung angegriffen und aufgelöst wird. Wir führen von diesen zwei als typisch und von ganz entgegengesetztem Charakter an: a) Digestion mit verdünnter Salpetersäure bei 70—80° <sup>2)</sup> und b) Digestion mit Lösungen der Bisulfite bei 130—150°. Der bei diesen Behandlungen erhaltene Rückstand besteht aus einer Cellulose, die eine zerfaserte Masse oder einen Brei darstellt, und deren Menge 60—63 pCt. vom Gewicht der Faser beträgt. Diese widerstandsfähigere Cellulose werden wir als Cellulose  $\alpha$  beschreiben.

Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal dieser beiden Cellulosen von einander bildet die Anwesenheit von Methoxygruppen in der  $\beta$ -Cellulose (s. u.). Gegenwärtig aber beschäftigt uns mehr ihre gemeinsame Unterscheidung von der typischen Baumwollcellulose. Die Jute-cellulose, wie man sie auch dargestellt hat, besitzt stets die Zusammensetzung einer Oxy-cellulose, d. h. ihr Kohlenstoffgehalt beträgt 43 pCt. oder weniger und ihre Reactionen zeigen das Vorhandensein keton- oder aldehydartig gebundener Sauerstoffatome an.

Wir sind jetzt im Stande einen endgültigeren Beweis für ihre constitutionelle Verwandtschaft mit den Oxy-cellulosen zu liefern und zwar durch die Resultate einer neuen Hydrolyse dieser Gruppe von Verbindungen, welche in der Behandlung mit einem Reagens besteht, das man durch Sättigen einer wässrigen Schwefelsäure von 1.5 spec. Gew. mit Salzsäuregas erhält. <sup>3)</sup> In dieser Säure lösen sich die Oxy-cellulosen vollständig auf und nach dem Verdünnen und Destilliren

<sup>1)</sup> Wir haben diese Cellulose bei verschiedenen Gelegenheiten analysirt und gefunden, dass sie einheitliche Zahlen liefert, nämlich C 42—43 pCt., H 6.0 pCt. (Chem. Soc. J. 41, 104).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1186 und 1772.

<sup>3)</sup> Das Reagens lässt sich sehr bequem herstellen durch Zusammenbringen von concentrirter Schwefelsäure, 52 ccm, wässriger Chlorwasserstoffsäure, 23 ccm, und Wasser, 25 ccm. Beim spec. Gew. 1.56 enthält diese Säure 57.3 pCt.  $H_2SO_4$  und 5.5 pCt. HCl.

erhält man grössere Mengen von Furfurol. Wir haben die Ausbeute an diesem Aldehyd aus solchen »Cellulosen« bestimmt, welche, wie wir vorher angegeben haben, von dem normalen Typus verschieden sind.

	Furfurol
Stroh-Cellulose . . . . .	lieferte 14.5 pCt.
Holz- » . . . . .	» 6.5 »
Jute- » (Chlormethode) . . . . .	» 6.0 »
Jute- » (Salpetersäuremethode) » . . . . .	» 6.0 »

Diese Quantitäten sind beträchtlich und reichen hin, um Verschiedenheiten in der Constitution anzuzeigen.

Wir haben dann die typischen Cellulosen vom normalen und widerstandsfähigeren Typus, d. h. widerstandsfähig gegen die Oxydation und Hydrolyse, untersucht. Im Folgenden sind die erhaltenen Ausbeuten angegeben.

	Cellulosen	Furfurol
Durch alkalische Hydrolyse und Hypochlorit-Oxydation gebleichte Fasern.	Baumwolle lieferte	0.2 pCt.
	Flachs »	0.7 »
	Rhea »	0.5 »

In diesen Fällen waren die Cellulosen durch das Reagens zerfasert, aber nur theilweise gelöst. Es scheint, dass die Ausbeuten an Furfurol dem Grade der Oxydation der Cellulosen, welche den Process des Bleichens oder der Reinigung begleitet, proportional sind. Um dies nachzuweisen, oxydirten wir Baumwolle stufenweise durch eine Methode, welche eine genauere Controlle zulässt, als die früher angewandten Behandlungsweisen, nämlich durch Chromsäure in verdünnter Lösung bei Gegenwart einer dem resultirenden Chromoxyd äquivalenten Menge Schwefelsäure. Die Producte wurden mit dem Reagens digerirt und die Lösungen nach dem Verdünnen zur Furfurolbestimmung destillirt. Die erhaltenen Zahlen waren folgende:

	Gewicht der Baumwolle	Gewicht des CrO <sub>3</sub>	Volum der Lösung	Oxycellulose pCt.	Ausbeute an Furfurol
a)	4.7	1.5 g	70 ccm	93.0	4.1
b)	4.7	3.0 «	90 «	87.0	6.3
c)	4.7	4.5 »	110 «	82.3	8.2

Die Oxycellulose c war durch das Reagens vollständig gelöst, b und a unvollständig. Im Specimen c wurden bei der Elementaranalyse 41.9 pCt. Kohlenstoff gefunden.

Um diese Verwandtschaftsbeziehungen weiter aufzuklären, haben wir die Oxydation anderer typischer Kohlenhydrate, jedoch mit niedrigerem Moleculargewicht studirt. Stärke, Rohrzucker und Milchezucker wurden mit Chromsäure in verdünnter Lösung in der Kälte und bei Gegenwart von Schwefelsäure in äquivalenter Menge oxydirt. Die angewandten Chromsäuremengen (als K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gewogen) ent-

sprachen 1, 2 und 3 Atomen Sauerstoff auf ein Moleculargewicht  $C_6H_{12}O_6$  (= 180). Nach Beendigung der Oxydation wurden die Producte der hydrolytischen Destillation unterworfen und das Furfurol in den Destillaten geschätzt.

Kohlenhydrat	Gewicht	In Oxydation angewandtes $K_2Cr_2O_7$	Ausbeute an Furfurol in Procenten des ursprüng- lichen Kohlenhydrats	
			(1)	(2)
Milchzucker	5.5 g	3.0	6.2	6.6
	5.5 g	6.0	10.5	
	5.5 g	9.0	10.0	
Rohrzucker	5.5 g	3.0	4.0	
	5.5 g	6.0	7.0	
Stärke vorher mit Wasser aufgequollen	5.5 g	9.0	11.0	
	5.5 g	9.0	10.3	

Es scheint also allgemein anzunehmen zu sein, dass die Hexosen oder die direct von ihnen derivirenden Kohlenhydrate durch geregelte Oxydation in Producte übergeführt werden, welche bei der Hydrolyse Furfurol liefern. Es ist selbstverständlich möglich, dass die Bildung einer Pentose derjenigen des Furfurols vorausgehen kann, und wenn das der Fall ist, so werden in diesem Sinne die Pentosen aus den Hexosen durch Oxydation gebildet. Die Frage soll weiter untersucht werden; doch ist es wichtig, schon jetzt darauf hinzuweisen, dass die Bildung von Furfurol aus einem Kohlenhydrat durch Hydrolyse keine endgültige Entscheidung bezüglich der Hexose- oder Pentoseconfiguration der Ausgangssubstanz liefert.

Durch diese Resultate ist also die Oxydation der Hexosen und ihrer Derivate im Allgemeinen und die der normalen Cellulose im Besonderen direct verknüpft mit der Entstehung eines Furfurol liefernden Kohlenhydrats, und es erscheint daher wahrscheinlich, dass diese beiden Gruppen »natürlicher« Producte auch in der Pflanze in einer ähnlichen Beziehung zu einander stehen. Es giebt noch eine grosse Zahl ebendahin deutender Anzeichen für das Vorhandensein einer solchen Beziehung; da jedoch der Zweck dieser Mittheilung ein beschränkter ist, so werden wir es nicht versuchen, physiologische Gesichtspunkte zu behandeln.

Wir haben schon festgestellt, dass die Jutezellulose nach ihrer Isolirung durch den Chlorirungsprocess noch ein gemischtes Product darstellt, und die Thatsache, dass die Ausbeute je nach den allgemein angewandten Methoden wechselt, rechtfertigt die schon angeführte Eintheilung in Cellulose  $\alpha$ , welche 60—63 pCt., und in Cellulose  $\beta$ , welche 15—20 pCt. von der Faser ausmacht.

Nachdem wir die Bildung von Derivaten, welche die Methylgruppe enthalten, bei verschiedenen Zersetzungen der verholzten

Fasern und der gereinigten Cellulosen beobachtet hatten, wurden wir dazu geführt, einige dieser Producte auf das Vorhandensein von Methoxylen zu prüfen.

Wir haben nach der bekannten Methode quantitative Bestimmungen des Methoxyls in den Jutecellulosen ausgeführt und finden in der durch den Chlorirungsprocess isolirten Cellulose, d. h. in dem Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cellulose 1.2 pCt.  $O \cdot CH_3$ , in der mit verdünnter Salpetersäure und mit Bisulfiten behandelten Cellulose, d. h. in der  $\alpha$ -Cellulose dagegen ist kein Methoxyl enthalten. Da nun die Cellulose  $\beta$  ungefähr ein Fünftel von dem im ersteren Falle untersuchten Cellulosegemenge ausmacht, so berechnet sich der Gehalt derselben zu  $5 \times 1.2 = 6$  pCt.  $O \cdot CH_3$ .

Wenn man diese Cellulose  $\beta$  durch die Formel  $C_{18}H_{32}O_{16}$  ausdrückt, ( $C = 42.8$  pCt.), entsprechend der Zusammensetzung des Gemenges, so lässt sich das Resultat in folgender Weise ausdrücken.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{29}O_{15} \cdot O \cdot CH_3$ .	
	Procente: $O \cdot CH_3$ 6.1.
	Gef.       »       »       6.0.

Wir haben also hier eine Fasercellulose, die sich beschreiben lässt als ziemlich widerstandsfähig gegen Oxydation und Hydrolyse — denn sie ist nach Behandlungen dieser Art unverändert erhalten geblieben — und eine ätherartige Alkylgruppe enthaltend. Unsere Ansichten über die Constitution der Cellulosen als einer Gruppe müssen demnach eine entsprechende Erweiterung erfahren.

Betreffs der Zusammensetzung und Constitution der Jutfaser erübrigt nun noch die Besprechung der nicht celluloseartigen Gruppen und die Verwerthung der obigen Resultate, um den Zusammenhang dieser Gruppen mit der Cellulose darzuthun.

Es erscheint uns zweckmässig, eine kurze Feststellung der numerischen Daten zu geben, welche von Zeit zu Zeit festgestellt worden sind, und aus denen wir die einfachere und vollständigere Anschauung bezüglich der Constitution dieser Gruppe natürlicher Producte ableiten werden.

a) Empirische Analyse. In normalen Proben von Fasern beträgt der Kohlenstoffgehalt 46—47 pCt. und die empirische Formel  $n(C_{12}H_{18}O_9)$  drückt annähernd die mittlere Zusammensetzung der »organischen« Bestandtheile der Faser aus.

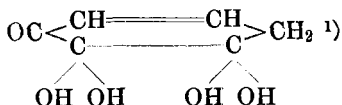
b) Hydrolyse. Die Alkalien und beständigen Säuren in verdünnter Lösung greifen die Faser als ein Ganzes an; die in Lösung gehenden Antheile haben dieselbe empirische Zusammensetzung und dieselben Reactionen wie die ursprüngliche Faser, und der faserartige Rückstand ist, obwohl er eine Structuränderung erfahren haben mag, in ähnlicher Weise charakterisirt.

Wir haben aus den löslichen Producten eine Reihe von Osazonen dargestellt, welche wohlcharakterisirte und aus Toluol krystallisierende Verbindungen sind. Wir werden über dieselben in einer späteren Mittheilung sprechen. Für unsern gegenwärtigen Zweck genügt es darauf hinzuweisen, dass durch einfache Hydrolyse alle constituirenden Gruppen der Faser gleichzeitig angegriffen werden, und nur durch Hinzufügen anderer Bedingungen werden diese Gruppen mehr oder weniger von einander geschieden. Solche complexe Hydrolysen, wie sie durch Salpetersäure, Schwefligsäure und die Bisulfite hervorgerufen werden, brauchen nur angeführt zu werden in Beziehung auf ihre hauptsächlichste Wirkung, welche darin besteht, dass sie synthetisch mit den nicht celluloseartigen Bestandtheilen unter Bildung löslicher Verbindungen reagiren und gleichzeitig einen Bestandtheil hydrolysiren, welcher durch andere Behandlungsweisen als eine Cellulose ( $\beta$ ) isolirt werden kann. Den Rückstand, welcher dieser Einwirkung widersteht, haben wir als Cellulose  $\alpha$  bezeichnet.

c) Chlorirung und Bildung von Chinonchloriden. Die Fasersubstanz nimmt 7–8 pCt. ihres Gewichts an Chlor auf und die Reaction scheint eine einfache, d. h. nicht von Oxydation begleitet zu sein. Das durch Lösungsmittel isolirte Chlorderivat hat die Formel  $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$ . Es enthält Mairogallol oder Leucogallol in Verbindung mit einer bei der Hydrolyse (HCl) Furfurol und Essigsäure liefernden Gruppe.

Wenn wir das Derivat durch die Formel  $3 \cdot C_{19}H_{18}Cl_4O_9$  ausdrücken und davon ein Molekül Chinonchlorid von der entsprechenden Formel abziehen d. h.  $C_{57}H_{54}Cl_{12}O_{27} - C_{18}H_6Cl_{12}O_9$ , so bleibt uns noch der chlorfreie Complex  $C_{39}H_{48}O_{18} = 3 \cdot C_{13}H_{16}O_6$ .

Die beiden übrigbleibenden Bestandtheile der Fasersubstanz sind mithin das Keto-R-Hexenderivat, von dem wir annehmen, dass es Gruppen von der allgemeinen Form



enthält, die durch Vermittlung der Hydroxylgruppen condensirt sind, und das empirische Aggregat  $C_{13}H_{16}O_6$ , dessen weitere Charakterisirung noch aussteht.

d) Furfurolbestimmung. Wir haben die Ausbeuten an Furfurol aus der Fasersubstanz und ihren Derivaten unter Benutzung der verbesserten Methoden von Tollens bestimmt. Die nach den gewöhnlichen Methoden isolirten Cellulosen geben nur minimale Aus-

<sup>1)</sup> Wir machen keinen Versuch, die Stellungen der componirenden Gruppen dieses Moleküls, d. h.  $CO$ ,  $CH_2$ ,  $CH:CH$  etc. genauer auszudrücken.

beuten beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure. Die Faser selbst dagegen liefert beträchtliche Ausbeuten.

Die folgenden Zahlen wurden erhalten:<sup>1)</sup>

Rohe Faser (reines Specimen) . .	9.2 pCt.
Vorher chlorirte Faser . . .	9.6 »

Es wurden dadurch die folgenden Punkte festgestellt:

Die Cellulose der Faser lässt bei der Hydrolyse mit Chlorwasserstoffsäure nur Spuren von Furfurol entstehen, dasselbe wird daher hauptsächlich von den nicht celluloseartigen Bestandtheilen erzeugt. Die Hexengruppen liefern selbstverständlich keines, und der Complex  $C_{13}H_{16}O_6$  ist mithin die hauptsächlichliche Quelle dieses Aldehyds, obgleich es möglich ist, dass eine gewisse Quantität desselben auch aus der Gruppe herkommen kann, welche die Cellulose  $\beta$  liefert.

Wir bemerken an dieser Stelle, dass man jetzt gewöhnlich annimmt, die Bildung von Furfurol aus vegetabilischen Producten sei ein Beweis für das Vorhandensein einer Pentaglucose. Aber ganz abgesehen von den im ersten Theil dieser Abhandlung wiedergegebenen Resultaten steht die empirische Formel, welche wir für die Furfurol liefernde Gruppe abgeleitet haben, vollständig im Widerspruch mit jeder derartigen auf diesen Fall angewandten Anschauung, und sie ist durch die im weiteren anzuführenden Thatsachen praktisch ausgeschlossen.

Wir haben oft gezeigt, dass bei den einfacheren hydrolytischen Zersetzungen verholzter Fasern Essigsäure erzeugt wird, und wir waren im Stande, dies auf die Anwesenheit von  $CO \cdot CH_2$ -Resten in den nicht celluloseartigen Gruppen zurückzuführen. Eine andere Quelle für Zersetzungsproducte, welche die Methylgruppe enthalten, finden wir nun in der Anwesenheit von Methoxylgruppen.

e) Methoxylbestimmungen. Wir führten zwei Bestimmungen des Methoxyls in reinen Proben der Faser aus.

Die dabei erhaltenen Zahlen waren:

$OCH_3$  (pCt. der Fasersubstanz) 4.5, 4.6.

Hiervon stammt ein Theil, wie schon angeführt wurde, aus der Cellulose. Wir fanden, dass die nach der Chlormethode isolirte Cellulose — diese Methode liefert die einfachste Trennung in Cellulose und Nichtcellulose — 1.2 pCt.  $OCH_3$  ergibt. Wenn man nun berechnet, dass die 80 pCt. Cellulose, welche in der Faser enthalten

<sup>1)</sup> Bei diesen Furfurolbestimmungen wurde die volumetrische Methode (Günther und Tollens) angewandt. Nach Veröffentlichung der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand (Flint und Tollens, Landw. Vers. Stat. 1893, 42, 381—407) wurden die Bestimmungen nach der gravimetrischen Methode, d. h. Wägung der Hydrazone, wiederholt und hierbei identische Resultate erhalten.

sind, 0.96  $\text{OCH}_3$  liefern, und diese Menge in Abzug bringt, so ergibt sich, dass die Nichtcellulose den Rest d. h. 3.6 Theile auf 100 Theile Fasersubstanz enthalten muss. Da nun ferner die Nichtcellulose 20 bis 25 pCt. vom Gewicht der Faser beträgt, so kann der Gehalt der Nichtcellulose an Methoxyl nicht geringer sein, als das Vierfache von diesem Werthe d. h. 14.4 pCt. Wenn man dieses Ergebniss in Molekülen ausdrückt, so ist das Minimum  $2\text{OCH}_3$  für die Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$  (ber. 15.1 pCt.  $\text{OCH}_3$ ).

f) Oxydation durch Chromsäure. Die Fasersubstanz wird durch Chromsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure und bei gewöhnlichen Temperaturen nur sehr langsam angegriffen. Das Hauptresultat einer ausgedehnten Reihe von unter diesen Bedingungen ausgeführten Versuchen lässt sich wie folgt darstellen:

Bei der Oxydation mit 50 pCt. ihres Gewichtes an Chromsäure verliert die Faser 10 pCt. ihres Gewichtes<sup>1)</sup>. Das Product hat eine weisse Farbe mit einem Anflug von Grün, das von rückständigem Chromoxyd herrührt. Der Kohlenstoffgehalt in diesem Faserproduct ist 43—44 pCt (äusserste Resultate mehrerer Analysen). Der Keto-*R*-Hexenbestandtheil ist der erste, welcher der Oxydation unterliegt; die C:C-Bindung wird dabei gelöst und das Product verhält sich wie eine gesättigte Verbindung.

Bei der Destillation mit Salzsäure zur Furfurolgewinnung beträgt die Ausbeute 8—9 pCt. Die Configuration der Furfurol liefernden Gruppen scheint also durch die Oxydation nicht verändert zu werden. Sie scheinen zusammen mit der Cellulose  $\beta$  in eine Oxycellulose verwandelt zu werden, indem das Product 30 pCt. seines Gewichtes bei der Behandlung mit verdünnten Alkalien verliert und die endliche Ausbeute an der widerstandsfähigeren Cellulose ebenso wie bei anderen Oxydationsprocessen 60 pCt. vom Gewicht der Faser beträgt.

Nach dieser Beschreibung der vier constituirenden Gruppen der Fasersubstanz geben wir in der folgenden Tabelle die annähernden procentischen Verhältnisse derselben.

Cellulose $\alpha$		Keto- <i>R</i> -Hexenderivat
60—65.		7—9.
Cellulose $\beta$	Complex $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$	Nichtcellulose oder Lignon,
20—15.	18—22.	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_9$
Cellulose, 3. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$		

Diese Quantitäten sind aus den vorhergehenden analytischen Resultaten ermittelt worden, und wir werden nun zeigen, dass die verschiedenen Bestimmungen sich bei ihrer Zusammenstellung gegenseitig

<sup>1)</sup> Nur Spuren gasförmiger Producte werden bei diesen Oxydationen gebildet.



bestätigen und damit in allgemeinen Zügen eine zufriedenstellende Lösung der Frage nach der Constitution der Jutefasersubstanz ergeben.

**Keto-R-Hexenbestandtheil.** Das Verhältniss ist berechnet aus dem Gewicht des Chlors, welches sich mit der Fasersubstanz verbindet, d. h. 7—8 pCt.<sup>1)</sup>, und aus einem Studium der begleitenden Resultate der Reaction (l. c.). Das Mairogallol,  $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$ , kann man als abgeleitet ansehen von einem chlorfreien Molekül,  $C_{18}H_{18}O_{10}$  (394), welches annähernd 3.  $C_6H_6O_3$  entspricht und sich mit 11 Atomen Chlor verbindet, d. h. mit 90 pCt. seines Gewichts. Wenn wir den Procentgehalt des Chlors zu 7.5 annehmen und diesen Werth mit 1.11 multipliciren, so erhalten wir 8 als annähernden Procentgehalt des Keto-R-Hexenderivats.

**Lignon,  $C_{19}H_{22}O_9$ .** Die Formel dieses Complexes, welcher auch als Nichtcellulose beschrieben worden ist, ist von der des chlorirten Derivats,  $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$ , durch Ersatz von 4 Chloratomen durch 4 Wasserstoffatome abgeleitet. Diese Formel lässt sich auflösen in die Keto-R-Hexengruppe, welche durch den einfachsten Ausdruck  $C_6H_6O_3$  wiedergegeben wird, und den empirischen Rest  $C_{13}H_{16}O_6$ .

Das Verhältniss der Formelgewichte dieser Gruppen ist 1 : 2.6; wenn also die erstere 7—9 pCt. der Fasersubstanz ausmacht, so berechnen sich für die letztere 18—23 pCt. Wenn man beide Zahlen zusammennimmt, so kann man nach dieser Rechnung den Procentgehalt der Nichtcellulose zu 25 annehmen.

Wenn wir das Lignon als ein Aggregat  $C_{19}H_{22}O_{10}$  ansehen, so lässt sich diese Berechnung auf folgende Weise belegen. Der Kohlenstoffgehalt von  $C_{19}H_{22}O_{10}$  ist  $C = 55.5$  pCt. Sieht man nun die Faser als ein Aggregat von 75 pCt. Cellulose (mit 44 pCt. Kohlenstoff) und 25 pCt. Nichtcellulose (mit 55.5 pCt. Kohlenstoff) an, so berechnet sich der Procentgehalt an Kohlenstoff in der Fasersubstanz zu

$$\frac{75 \times 44.0 + 25 \times 55.5}{100} = 46.9.$$

Diese Zahl steht in völliger Uebereinstimmung mit den Resultaten der endgültigen Analyse und wird ferner bestätigt durch das Studium der Chromsäureoxydation (s. o.). Das bemerkenswertheste Resultat dieser Behandlung ist das Verschwinden desjenigen Bestandtheils, welcher mit Chlor reagirt und der zu löslichen Producten herausoxydirt zu werden scheint. Der Gewichtsverlust, welcher 10 pCt. beträgt, bildet eine weitere Bestätigung der vorigen Schätzung über das Mengenverhältniss dieses Bestandtheils, und die zurückbleibende Faser, welche sich wie ein Gemenge oxydirter Cellulosen verhält, lässt sich ansehen als zusammengesetzt aus den Cellulosen  $\alpha$  und  $\beta$  und dem problematischen

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 1889.

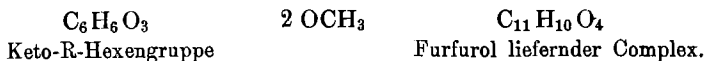
Rest  $C_{13}H_{16}O_6$ , welcher durch die Behandlung (Hydratation) in eine Oxycellulose verwandelt wird und mit derselben Leichtigkeit und annähernd in derselben Menge Furfurol liefert, wie vor der Oxydation.

An diesem Punkt in der Discussion unserer Resultate muss zugegeben werden, dass die Deductionen aus denselben, da sie in hohem Maasse indirect sind, nur Annäherungswerthe in Betreff der relativen Verhältnisse der constituirenden Gruppen, mit denen wir uns beschäftigen, darstellen können.

Selbst wenn die Fasersubstanz in ihrer Zusammensetzung constant wäre, so wären wir doch auf die Erforschung von Derivaten beschränkt und wären immer noch in verhältnissmässiger Unklarheit über die Art der Bindung der Muttermoleküle in der ursprünglichen Fasersubstanz.

Die Fasersubstanz ist jedoch überdies veränderlich, wengleich in gewissen Grenzen, welche für die unter normalen Bedingungen entstandene Faser keine sehr weiten zu sein scheinen; jedoch hat eine neuerliche Untersuchung eines Specimens, welches unter »künstlichen« Bedingungen des Wachsthum hervorgebracht war, gezeigt, dass der Process der Holzbildung in sehr beträchtlichem Maasse variirt werden kann <sup>1)</sup>. Eingedenk dieser Erwägungen haben wir unsere Beweise betreffs der Zusammensetzung und Constitution aus dem Studium mehrerer Reactionen und Eigenschaften der Fasersubstanz, d. h. ihrer constituirenden Gruppen, hergeleitet, deren jede eine unabhängige Gestalt der Differenzirung darstellt. Und im Hinblick auf die allgemeine Uebereinstimmung der so erhaltenen Glieder muss der Grad ihrer Annäherung an die Wahrheit abgemessen werden.

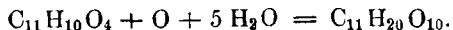
Wir wollen uns nun eingehender mit dem Complex beschäftigen, der durch die empirische Formel  $C_{13}H_{16}O_6$  wiedergegeben wird. Wir haben auseinandergesetzt, dass diese Gruppe als in Bindung mit dem Keto-R-Hexenbestandtheil stehend anzusehen ist und dass diese Bindung die Verwandlung des letzteren in das entsprechende Chlorid überdauert. Da das gemischte Chlorid die Formel  $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$  hat, so betrachten wir dasselbe als einen Abkömmling des chlorfreien Complexes  $C_{19}H_{22}O_9$ , welcher sich, wie wir gezeigt haben, zerlegen lässt in



Betreffs der Gruppe  $C_{11}H_{10}O_4$  haben wir die folgender Punkte festgestellt: Sie liefert bei der Hydrolyse 50 pCt. ihres Gewichts an Furfurol, sie vereinigt sich nicht mit den Halogenen unter Bildung von Substitutionsproducten, sie wird durch Oxydation und Hydratation (welche die Lostrennung der Bindung begleitet) in eine Oxycellulose

<sup>1)</sup> A. Pears, Chem. Soc. J. 1893.

verwandelt, welcher Uebergang in eine gesättigte Hydroxyverbindung annähernd in folgender Weise formulirt werden kann.



Diese Erkenntniss lässt uns keine Wahl als die, die Methoxygruppen an den Complex  $C_{11}H_{10}O_4$  gebunden anzusehen, und selbst dann können wir es nicht mit irgend einer Anordnung der Kohlenstoffatome zu thun haben, welche für die »Kohlehydrat«-Gruppe normal ist. Auf der anderen Seite begegnen wir einer Ausbeute an Furfurol bei der Hydrolyse, wie sie bis jetzt ausschliesslich für gewisse Kohlenhydrate, d. h. für die Pentaglucosen und für die Glycuronsäure festgestellt worden ist<sup>1)</sup>. In weiterer Verfolgung dieser Seite unseres Problems haben wir eine sehr grosse Zahl von Versuchen über die Hydrolyse der Gruppe mit darauffolgender Oxydation nach den bekannten Methoden angestellt, um die wohlcharakterisirten zweibasischen Säurederivate der Kohlenhydrate mit 6 und 5 Kohlenstoffatomen zu erhalten<sup>2)</sup>.

Oxydationen mit Salpetersäure haben uns keine definirten Producte geliefert — wir haben diese Reaction in all ihren Abstufungen erschöpfend studirt. Wir finden, dass die Lignocellulosen (Jute, Holz etc.) durch Digestion mit ihrem dreifachen Gewicht an 10procentiger Salpetersäure vollständig gespalten werden können. Diese Zersetzung der Faser findet statt unter einer sehr geringen Einwirkung auf die Furfurol liefernden Bestandtheile. Bei der Destillation mit Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Harnstoff liefern die gelösten Producte 30—40 pCt. ihres Gewichts an dem Aldehyd. Diese löslichen Derivate sind nach den bekannten Methoden weiter behandelt worden, dieselben sind: 1) Längere Digestion mit Kalk, 2) Salpetersäure von 1.15 spec. Gew., 3) Brom und Silberoxyd. Keine von diesen Reactionen lieferte irgend welche Producte mit definirbaren Beziehungen zur Gruppe der »Kohlenhydrate«.

Wir wollen an dieser Stelle bemerken, dass Lindsey und Tollens<sup>3)</sup> ebenso wenig Erfolg hatten bei der Behandlung eines ähnlichen Complexes, nämlich der löslichen Nebenproducte des Bisulfit- (Mitscherlich-) Processes zur Darstellung von Cellulose aus Fichtenholz.

<sup>1)</sup> Tollens, Landw. Vers.-Stat. 39, 450.

<sup>2)</sup> Die ausgesprochene Tendenz der Hexosen, sich zu Furfurol zu condensiren als secundäres Resultat der Oxydation, wirft ein deutliches Licht auf die Oxydationen der Kohlenhydrate, besonders mittels Salpetersäure — noch specieller die Schwierigkeit, befriedigende Ausbeuten an den zweibasischen Säuren mit 6 Kohlenstoffatomen zu erhalten, ausgenommen unter sorgfältig geregelten Bedingungen.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 267, 341.

Diesem Complex schreiben sie die Formel  $C_{24}H_{24}O_{10} \cdot 2(OCH_3)$  zu; er enthält die ungesättigte oder Hexengruppe, d. h. er stellt den gesammten, nicht celluloseartigen Bestandtheil des Holzes dar. Man kann ihn daher mit unserer Jute-Lignonformel  $C_{19}H_{20}O_9$  oder  $C_{17}H_{16}O_7 \cdot 2(OCH_3)$  vergleichen. Dieses Product, welches in Gestalt eines sulfonirten Derivats erhalten wurde, haben sie nach den von Tollens erschöpfend studirten und verallgemeinerten Methoden untersucht. Sie erhielten Spuren von Lävulinsäure, keine Saccharinsäure, Spuren von Schleimsäure, eine kleine Quantität Mannose und geringe Mengen von Pentaglucofen, welche durch die bekannten Farbenreactionen als solche identificirt werden konnten.

Auf der anderen Seite war der Hauptbestandtheil ein amorpher gummiartiger Körper, der sich wie eine homogene Verbindung verhielt und eine Reihe synthetischer Producte lieferte, welche alle darauf hindeuteten, dass sie von einem Molekül mit der empirischen Formel  $C_{24}H_{24}O_{10} \cdot 2(OCH_3)$  herstammten. Ein Tetrabromderivat dieser Verbindung wird leicht gebildet, und wir können annehmen, dass in der obigen Formel eine Keto . R. Hexengruppe enthalten ist. Wenn man für diese Gruppe den angenäherten Ausdruck  $C_6H_6O_3$  in Abzug bringt, so bleibt uns noch der Rest  $C_{18}H_{18}O_7 \cdot 2(OCH_3)$ . Wie wir auseinandergesetzt haben, gelang es nicht, aus diesem Rest irgend welche »gesättigten« Producte der Oxydation oder der Hydrolyse zu erhalten; doch lieferte derselbe wie beim Jutelignon eine reichliche Ausbeute an Furfurol bei der Destillation mit Salzsäure. In Betreff dieses wichtigen Bestandtheils der Nichtcellulose typischer Lignocellulosen sind wir daher für die Gegenwart auf solche fernere Beweismittel bezüglich der Constitution angewiesen, wie sie durch die empirischen Formeln geliefert werden. Wenn wir die Kohlenstoffatome in jeder der beiden Formeln betrachten, so finden wir, dass es unmöglich ist, dieselben zu »sättigen«, ohne die Annahme zu machen, dass die gesammten Sauerstoffatome nur an Kohlenstoff gebunden sind; und selbst dann zeigt sich noch ein Ueberschuss von Kohlenstoff-»Affinitäten«, zu deren Unterbringung man zu der Annahme einer cyclischen Anordnung greifen muss. Wir sind nicht ohne einige experimentelle Grundlage für diese Schlussfolgerungen. Wenn man das Lignon in der beschriebenen Weise durch gemässigte Einwirkung von Salpetersäure (bei  $70^0$ ) auflöst und das gelöste Derivat der gemässigten Oxydation mit Chromsäure unterwirft, darauf Natriumacetat im Ueberschuss zusetzt und kocht, so destillirt beständig Furfurol über. Selbst wenn also durch den Process der Hydrolyse Hydroxylgruppen fixirt werden, so findet umgekehrt Condensation unter ungewöhnlichen Bedingungen statt, woraus man auf eine exceptionelle Configuration des Kohlenstoffkerns schliessen kann.

Das »Lignon« ist ferner durch eine beträchtliche Begierde nach Säuren im Allgemeinen charakterisirt, von denen einige, nämlich Chromsäure und Salpetersäure, in ganz exceptioneller Weise »fixirt« werden. Es muss auch daran erinnert werden, dass die Hölzer durch Digestion mit Schwefligensäure (7 procentige wässrige Lösung) bei 100° vollständig gelöst werden können (Raoul Pictet), eine Reaction, welche schwerlich anders gedeutet werden kann, als durch die Basicität der gelösten Bestandtheile, d. h. durch das Vorherrschen einer Methylenoxyd-Configuration. Wir werden die Discussion über diese problematischen Gruppen in speculativer Richtung nicht weiter fortsetzen. Wir haben gezeigt, dass alle Versuche, dieselben mit »Kohlenhydraten« von bekannter Constitution zu verknüpfen, fehlgeschlagen haben, und haben die Umrissse weiterer Untersuchungen, wie sie durch diese negativen Resultate nahegelegt werden, angedeutet. Wir hoffen binnen Kurzem eine endgültigere Klarlegung dieser eigenenthümlich »condensirten« Producte pflanzlichen Wachsthumms mittheilen zu können.

Zum Schluss wenden wir uns noch einmal zur Betrachtung der Fasersubstanz als einer einheitlichen Verbindung, welche jedoch die Auflösung in diejenigen Gruppen zulässt, die wir jetzt im Einzelnen besprochen haben. Wir haben bei verschiedenen Gelegenheiten die Ansicht kritisirt, welche sehr weit verbreitet zu sein scheint, dass nämlich die verholzten Gewebe und Fasern Gemenge von Cellulose mit der Gruppe der Nichtcellulose oder der »Ligninverbindungen« darstellen. Die Verwandtschaftsbeziehungen, welche, wie wir gezeigt haben, zwischen den constituirenden Gruppen der Jutefaser bestehen, sind hinreichend, um in denselben eine synthetische Activität nach verschiedenen Richtungen hin zu offenbaren, und es lässt sich a priori kaum bezweifeln, dass sich dieselbe zwischen den Gruppen gegenseitig äussert.

Man kann ferner aus diesen Beziehungen der Gruppen schliessen, dass sie in einem genetischen Zusammenhang mit einander stehen.

So haben wir gezeigt, dass die Cellulose  $\alpha$  zur Condensation zu Furfurol befähigt ist, und diese Eigenschaft ist in bestimmter Weise verknüpft mit der Oxydation der normalen Cellulosen, deren secundäres Resultat sie bildet.

Die Cellulose  $\beta$  ist fernerhin unterschieden durch das Vorhandensein von Methoxylgruppen. In der Nichtcellulose oder dem Lignon-complex haben wir eine dritte Gruppe mit diesen Merkmalen vor uns, welche in der Weise entwickelt sind, dass Furfurol aus ihr durch die einfachste der hydrolytischen Behandlungsweisen erhalten wird; diese Gruppe ist jedoch immer noch »gesättigt« in dem Sinne, dass sie frei ist von C:C-Gruppen, obgleich andererseits eine Condensation zu dieser Form mit der grössten Leichtigkeit von Statten geht. In der

letzten Gruppe finden wir die C:C-Gruppierung verbunden mit .CO. in einem geschlossenen Ring.

In dieser Reihenfolge betrachtet zeigt jede Gruppe einen hervorstechenden Hinweis auf die nächstfolgende, und im Hinblick auf die jetzige Entwicklung der chemischen Theorie erscheint es als keine allzu kühne Hypothese, anzunehmen, dass sie eine genetische Reihe darstellen. Wir stellen nicht die Behauptung auf, dass die Physiologie der Holzbildung so erklärt werden müsse, doch glauben wir, dass dieser Hinweis ernster Erwägung werth ist.

Hrn. J. C. Chorley sprechen wir für seine werthvolle Hülfe bei dieser Arbeit unseren besten Dank aus.

#### 486. C. J. Lintner und G. Düll: Ueber den Abbau der Stärke unter dem Einflusse der Diastasewirkung.

(Eingegangen am 21. October.)

##### I. Allgemeiner Theil.

Der Zerfall der Stärke in Dextrin und Zucker hat bekanntlich seit nunmehr 8 Decennien die chemische Forschung vielfach beschäftigt, ohne dass eine befriedigende Lösung des wissenschaftlich und technisch gleich interessanten Problems erreicht worden wäre. In neuester Zeit waren es insbesondere die englischen Chemiker Brown, Heron und Morris, welche sich eingehend mit dem Gegenstande befassten und umfassende Arbeiten über denselben veröffentlichten. Es ist hier natürlich nicht der Ort, eine historische Entwicklung der Auffassungen zu geben, zu welchen jene Forscher und ihre Vorgänger gelangten; dagegen ist es nöthig, die zuletzt von Brown und Morris<sup>1)</sup> aufgestellte Hypothese über den Stärkeabbau etwas näher zu betrachten, da dieselbe gewissermaassen die Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung gegeben hat. Nach Brown und Morris besäße die lösliche Stärke die Molecularformel  $[(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}]_5$ . Zu dieser Formel gelangten sie durch Schlussfolgerungen, welche auf der unzutreffenden Annahme eines Fehling'sche Lösung nicht reducirenden Dextrins  $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$  beruhen. Im Stärkemolekül sollten nun 4 derartige Amylingruppen um eine 5. als molecularen Kern angeordnet sein. Im ersten Stadium der Diastasewirkung sollte dann die complexe Gruppe gepalten und es sollten alle 5 Amylingruppen in Freiheit gesetzt werden. Der centrale Kern sollte darauf der weiteren Einwirkung der Diastase widerstehen und ein widerstandsfähiges — nach Brown und Morris überhaupt

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1889, 449 u. 462.